



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 249 009 A1

4(51) C 07 C 133/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 289 174 8	(22)	16.04.86	(44)	26.08.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD
(72)	Elbe, Werner; Häckert, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Kolbe, Karin, Dipl.-Chem.; Schmidt, H.-Christoph, Dipl.-Chem.; Wintergerst, Petra; Braumann, Dietrich, Dipl.-Ing.; Jasche, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Scheffel, Sigrid; Schweizer, Heidrun, Dipl.-Ing.; Thieme, Hermann, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat
------	---

(57) Verfahren zur Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat durch Umsetzung von Hydrazinhydratlösung mit Cyanamidlösung unter Einleiten von CO₂. Ziel der Erfindung ist Vermeidung des Einsatzes eines größeren Überschusses von Cyanamid. Die Aufgabe bestand darin, die genannten Reaktionspartner in einer einfachen Weise so umzusetzen, daß das Endprodukt in hohen Ausbeuten und guter Reinheit entsteht. Das Wesen der Erfindung beruht darin, daß Aminoguanidinhydrogencarbonat in der gewünschten Weise entsteht, wenn zuerst die Hydrazinlösung mit CO₂ unter Kühlen bis zu einem pH-Wert von annähernd 7 umgesetzt wird und anschließend unter ständigem weiteren Einleiten von CO₂ die Cyanamidlösung zugegeben wird. Während der zweiten Phase der Reaktion wird durch entsprechende Dosierung des CO₂ der pH-Wert auf 7,0–8,2 und die Temperatur auf 313–333 K gehalten. Die Reaktionspartner Hydrazin und Cyanamid werden im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,2 umgesetzt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat aus Hydrazinhydrat, Cyanamidlösung und Kohlendioxid bei Temperaturen von 313–333 K, **dadurch gekennzeichnet**, daß zuerst das Hydrazinhydrat mit CO_2 bis zu einem pH-Wert von annähernd 7 gesättigt wird und anschließend unter weiterer Zugabe von CO_2 die Reaktion mit der Cyanamidlösung erfolgt, wobei Hydrazin und Cyanamid im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,2 eingesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung von CO_2 -haltiger Hydrazinlösung mit der Cyanamidlösung durch entsprechende Dosierung von CO_2 bei einem pH-Wert zwischen 7,0 und 8,2 ausgeführt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gesamte Reaktion oder der zweite Schritt der Reaktion unter Ausbildung eines Druckes durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein chemisches Verfahren zur Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat, das zur Weiterverarbeitung in organischen Synthesen, z. B. zur Herstellung von Wirkstoffen, Farbstoffen, Explosivstoffen sowie pharmazeutischen Präparaten eingesetzt werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aminoguanidinsalze können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Für die technische Anwendung sind vor allem zwei Verfahren von Interesse:

- Die chemische oder elektrochemische Reduktion von Nitro- oder Nitroseguanidin
- Die Umsetzung von Cyanamid mit Hydrazinverbindungen

Von diesen beiden Verfahren wird das letztere bei der industriellen Herstellung vorrangig angewandt.

Für die Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat stellt der Einsatz von Cyanamidlösung, Hydrazinhydrat und CO_2 die günstigste Lösung dar.

Es ist bekannt, Aminoguanidinhydrogencarbonat durch Umsetzung kalkfreier, wäßriger Cyanamidlösung (34 g Cyanamid-N/l) mit Hydrazin oder aus Hydrazinsalzen mit Laugen freigesetztem Hydrazin unter Vakuum bei 20 bis 50°C und anschließendem Zusatz von CO_2 unter Druck bis 28 at herzustellen. (DRP 689 191) Die Cyanamidlösung wird hierbei, mit 100%igem Überschuß eingesetzt und es ergibt sich eine Ausbeute von max. 80% (bezogen auf eingesetztes Hydrazin) nach 66stündiger Reaktionszeit. In einem anderen Patent (DRP 730 331) wird die Umsetzung mit so hoher Konzentration der Reaktionspartner beschrieben, daß das Produkt aus den Prozentgehalten an eingesetztem Stickstoff der Hydrazin- und Cyanamidlösung mindestens 300 und max. etwa 1 100 beträgt. Bei der Umsetzung von konzentrierter Cyanamidlösung (300–500 g Cyanamid-N/l) mit Hydrazinhydratlösung (8–22% N) bei 20–50°C und Ausfällen des Aminoguanidinhydrogencarbonates mit CO_2 wird eine Ausbeute von 90,5–94,2% (bezogen auf Hydrazin) erreicht. Bei Verwendung von Hydrazinsulfat und Freisetzung des Hydrazins durch Basen kann die Hydrazinausbeute auf 98,5% gesteigert werden. Die Reinheit des Endproduktes wird mit 95–99% angegeben.

Die Reaktionszeiten betragen 16–27 Stunden. Der Nachteil dieses Verfahrens ist aber ebenfalls die Anwendung von Cyanamid:Hydrazin im Molverhältnis 2:1, d. h. 100%iger Überschuß von Cyanamid. Dadurch resultiert ein hoher Rohstoffeinsatz und eine notwendige Abwasseraufbereitung bei technischer Nutzung.

Es ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Aminoguanidinhydrogencarbonat bekannt, bei dem relativ verdünnte Cyanamidlösung (35 g Cyanamid-N/l) mit konzentrierter Hydrazinhydratlösung (64% Hydrazinhydrat) im Molverhältnis Cyanamid:Hydrazin = 1,25–1,8:1 umgesetzt werden. (SU-PS 981 314) Danach werden erst beide Reaktionspartner bei 35°C unter Rühren vereinigt und anschließend CO_2 durch die Reaktionslösung geleitet. Die Mischung wird dann unter ständigem Einleiten von CO_2 35 Minuten auf 80–85°C erhitzt und anschließend eine Stunde auf 35–40°C gehalten. Nach Abkühlen auf 5°C wird das Reaktionsprodukt isoliert. Bei einem Molverhältnis Cyanamid:Hydrazinhydrat von 1,8:1 wird eine Ausbeute von 95% (bezogen auf Hydrazin) angegeben. Bei entsprechenden Verhältnissen von 1,52:1 bzw. 1,25:1 sinkt die Hydrazinausbeute auf 90,5% bzw. 85%. Es wird angegeben, daß bei weiterer Veränderung des Molverhältnisses unter 1,25:1 die Ausbeuten noch weiter sinken.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist wiederum der erforderliche Überschuß an Cyanamid und die damit verbundene geringere Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie die Probleme der Abwasserbelastung bei technischer Anwendung des Verfahrens. Weiterhin wird durch die Temperaturen von 80 bis 85°C die Nebenproduktbildung insbesondere von Dicyandiamid unvermeidbar. Außerdem ist der Einsatz von 64%iger Hydrazinhydratlösung nachteilig, da diese sowohl teurer ist als auch bei der Handhabung und Lagerung wegen der Brennbarkeit so konzentrierter Lösungen größeren Sicherheitsaufwand erfordert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die oben angeführten Mängel der bekannten Verfahren insbesondere den Einsatz von Cyanamid im großen Überschuß und den damit verbundenen hohen Rohstoffeinsatz und die Abwasserbelastung bei der technischen Nutzung zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, die Reaktionspartner Cyanamidlösung, Hydrazinhydratlösung und CO_2 in einem einfachen Verfahren so zu Aminoguanidinhydrogencarbonat umzusetzen, daß bei hohen Ausbeuten und guter Reinheit des Endproduktes das Cyanamid nur in geringem Überschuß bzw. in nahezu stöchiometrischen Mengen zum Einsatz kommen kann.

Es wurde nun gefunden, daß Aminoguanidinhydrogencarbonat in einem einfachen Verfahren aus Cyanamidlösung, Hydrazinhydratlösung und CO_2 mit dem angestrebten Ziel hergestellt werden kann, wenn die Umsetzung in zwei Schritten erfolgt. Erfindungsgemäß wird zuerst Hydrazinhydratlösung mit CO_2 bei Normaldruck und Raumtemperatur gegebenenfalls unter Kühlen behandelt. Kohlendioxid wird dabei leicht von der Lösung aufgenommen, es wird so lange eingeleitet bis ein pH-Wert von ca. 7 erreicht ist. Diese Lösung wird dann im zweiten Schritt unter weiterem ständigen Einleiten von CO_2 mit der Cyanamidlösung am günstigsten bei Temperaturen von 313–333 K zur Reaktion gebracht. Temperaturen unter 313 K sind unvorteilhaft, da die Reaktionsgeschwindigkeit dabei zu gering ist. Oberhalb 333 K erfolgt merkliche Zersetzung des Cyanamids, wobei sich die Bildung von Dicyandiamid und Ammoniak negativ auf die Ausbeute und Reinheit des Endproduktes auswirken. Von besonderer Bedeutung für den Ablauf des zweiten Schrittes der Reaktion ist die Einhaltung eines pH-Wertes zwischen 7,0 und 8,2 während der gesamten Umsetzung. Die Einstellung des pH-Wertes kann auf einfache Weise durch entsprechende Dosierung des CO_2 -Stromes erfolgen. Wird die Reaktion außerhalb des vorgeschriebenen pH-Bereiches durchgeführt, kommt es zur Nebenproduktbildung und Verminderung der Ausbeute.

Um die Umsetzung des CO_2 mit der Reaktionslösung zu verbessern und den CO_2 -Einsatz zu minimieren, ist es günstig, das CO_2 besonders gegen Ende der Umsetzung unter leicht erhöhtem Druck einzuleiten (0,1–0,6 MPa). Ein besonderes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Zugabe der Cyanamidlösung zur stabileren CO_2 -beladenen Hydrazinlösung, da dabei die Nebenproduktbildung ebenfalls unterdrückt wird und das Endprodukt mit größerer Reinheit anfällt.

Für das beschriebene Verfahren eignen sich gut Hydrazinhydratlösungen, die 18–22 % Hydrazin enthalten, und Cyanamidlösungen, die 48–52 % Cyanamid enthalten. Lösungen mit anderen Konzentrationen können ebenfalls angewandt werden. Mit dieser Umsetzungsweise kann bei nahezu stöchiometrischer Umsetzung von Cyanamid und Hydrazin bzw. bei geringem Überschuß (Molverhältnis bis 1,2:1) ein Produkt mit hoher Reinheit (über 99 %) und Ausbeuten bis etwa 98 % (bezogen auf Hydrazin) erhalten werden. Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in zwei Schritten erfordert keinen zusätzlichen apparativen Aufwand, da beide Schritte nacheinander in dem gleichen Reaktionsgefäß durchgeführt werden können. Des weiteren wird durch die Trennung der Umsetzung in zwei Arbeitsschritte die Gesamtzeit der Reaktion im Vergleich zu den bisher bekannten Umsetzungszeiten keinesfalls verlängert.

Nach beendeter Reaktion liegt das Aminoguanidinhydrogencarbonat in auskristallisierter Form vor und kann auf übliche Weise abgetrennt und gewaschen werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100 g Hydrazinhydratlösung mit einem Hydrazingehalt von 20,2 g wurden unter Kühlen auf Raumtemperatur so lange mit CO_2 umgesetzt, bis sich in der Lösung ein pH-Wert von 6,5 eingestellt hatte. Sodann wurde auf 313 K erwärmt und unter gleichzeitigem Einleiten von weiterem CO_2 55,2 g Cyanamidlösung mit einem Gehalt von 27,83 g Cyanamid innerhalb von 20 Minuten zugesetzt. (Molverhältnis Hydrazin:Cyanamid 1:1,05) Die Reaktionstemperatur wurde unter 330 K gehalten, der pH-Wert wurde durch CO_2 auf Werte zwischen 7 und 8 einreguliert. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt und das ausgeschiedene Aminoguanidinhydrogencarbonat abfiltriert.

Ausbeute: 79,23 g = 92,3 %

Gehalt: 99,6 %

Beispiel 2

In einem mit Gaseinleitung und Rührer versehenen Druckbehälter wurden 60 l Hydrazinhydratlösung mit einem Hydrazingehalt von 8,07 kg vorgelegt und mit CO_2 unter Kühlen auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt. Die erhaltene Lösung wurde bei Temperaturen zwischen 320 und 335 K innerhalb von 6 Stunden mit 10,6 kg Cyanamid in Form einer 50%igen wäßrigen Lösung umgesetzt. (Molverhältnis Hydrazin:Cyanamid 1:1), wobei mit Hilfe des durchgeleiteten CO_2 ein pH-Wert zwischen 7,3 und 7,8 gehalten wurde. Während der Reaktion stellte sich im Behälter ein Überdruck von 0,05 MPa ein. Nach beendeter Reaktion wurde der pH-Wert der Suspension auf 7,2 eingestellt, abgekühlt und das gebildete Endprodukt abfiltriert.

Ausbeute 29,77 kg = 86,8 %

Gehalt: 99,8 %

Beispiel 3

Analog der in Beispiel 2 beschriebenen Arbeitsweise wurden 40,35 l 20%ige Hydrazinhydratlösung nach Sättigung mit CO_2 mit 11 kg Cyanamid in Form einer 50%igen wäßrigen Lösung umgesetzt. (Molverhältnis Hydrazin:Cyanamid 1:1,04) Dabei wurde der pH-Wert während der Reaktion zwischen 7,3 und 7,7 gehalten.

Ausbeute: 32,14 kg = 93,7 %

Gehalt: 99,3 %

Beispiel 4

Analog der in Beispiel 2 beschriebenen Arbeitsweise wurden 42 l Hydrazinhydratlösung mit einem Hydrazingehalt von 8,48 kg nach dem Neutralisieren mit CO_2 innerhalb von 5 Stunden bei einer Temperatur von 315–333 K unter weiterem Einleiten von CO_2 mit 13,35 kg Cyanamid in Form einer 50%igen wäßrigen Lösung umgesetzt. (Molverhältnis Hydrazin:Cyanamid 1:1,2) Während der Reaktion wurde der pH-Wert zwischen 7,1 und 8,0 gehalten, wobei sich im Behälter ein CO_2 -Druck von 0,15 MPa einstellte.

Ausbeute: 35,5 kg = 98,5 %

Gehalt: 99,8 %